

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

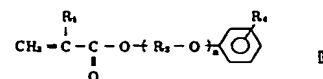
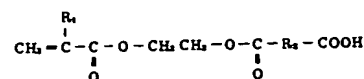
THIS PAGE BLANK (USPTO)

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND LAMINATE USING SAME

(11) 3-221956 (A) (43) 30.9.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-18506 (22) 29.1.1990
 (71) HITACHI CHEM CO LTD (72) HIDEO NAKASAKI(1)
 (51) Int. Cl⁵. G03F7/027

PURPOSE: To simultaneously improve alkali etching resistance, adhesivity and flexibility and to shorten development time by using a photosensitive resin compsn. contg. a vinyl monomer, a photopolymn. initiator and a multicomponent copolymer of monomers including two kinds of specified monomers as a binder.

CONSTITUTION: A multicomponent copolymer of monomers including a monomer represented by formula I, e.g., β -acryloyloxyethylhydrogen succinate and a monomer represented by formula II, e.g., 2-phenoxyethyl acrylate is used as a binder in a photosensitive resin compsn. In the formula I, R_1 is H or methyl and R_2 is a group represented by formula III (where (m) is an integer of 1-8) or a benzene ring. In the formula II, each of R_1 and R_4 is H or methyl, R_3 is 1-5C alkylene and (n) is an integer of 1-10. Alkali etching resistance, adhesivity and flexibility can be simultaneously improved and development time can be shortened.

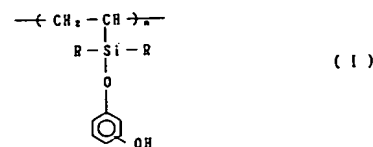


(54) PHOTORESIST MATERIAL

(11) 3-221957 (A) (43) 30.9.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-16210 (22) 29.1.1990
 (71) FUJITSU LTD (72) KAZUMASA SAITO
 (51) Int. Cl⁵. G03F7/075, G03F7/038, H01L21/027

PURPOSE: To obtain a resist capable of stably resolving a half-micron pattern by using a silicon-contg. polymer having a specified structure and a specified mol. wt. as a base.

CONSTITUTION: A silicon-contg. polymer represented by formula I (where R is optionally substd. lower alkyl and (n) is a positive integer) and having 10,000-100,000mol.wt. is used as a base, mixed with a proper amt. of a sensitizer and dissolved in a ketone type org. solvent to obtain a photoresist material. A resist for g-line (436nm) and i-line (365nm) capable of stably resolving a half-micron pattern is obtd.

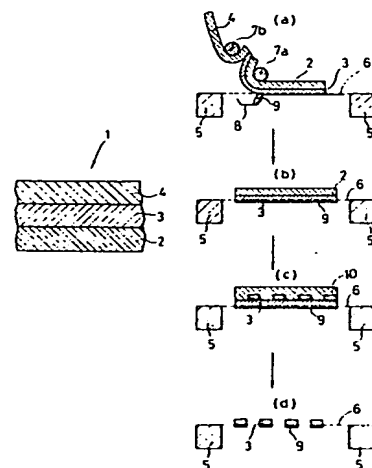


(54) PHOTSENSITIVE FILM FOR SCREEN PLATE

(11) 3-221958 (A) (43) 30.9.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-18185 (22) 29.1.1990
 (71) OKAMOTO KAGAKU KOGYO K.K. (72) TAKATOSHI OTA(1)
 (51) Int. Cl⁵. G03F7/12, G03F7/004

PURPOSE: To obviate the degradation in image quality and deterioration of the screen plate by the moisture, oxygen, dust, etc., in the atm. and to improve the handling quality and preservable stability thereof by applying a screen emulsion on a base and drying the coating to form a photosensitive film and laminating a material having hygroscopicity on the photosensitive film.

CONSTITUTION: The photosensitive film 1 for the screen is formed by successively laminating the photosensitive film 3, formed by applying the hydrous screen emulsion on the base 2 and drying the coating, and the material 4 having the hygroscopicity. The screen 6 is expanded on a frame 5 and while the material 4 is peeled by a transfer rollers 7a, 7b, the film 3 is brought into contact with the screen 6. The emulsion 9 put into a bucket 8 is pressed to the rear of the screen 6, by which the film 3 and the screen 6 are adhered. The base 2 is peeled on drying and thereafter, a photomask 10 is brought into tight contact with the film 3 and is irradiated with active rays. This film is developed to obtain the screen plate. The degradation in image quality and deterioration of the screen plate by the moisture, oxygen, dust, etc., in the atm. are obviated in this way and the handling quality and preservable stability are improved.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-221956

(43)Date of publication of application : 30.09.1991

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

(21)Application number : 02-018506

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1990

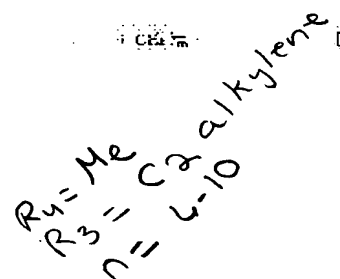
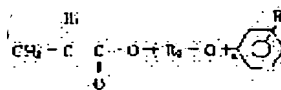
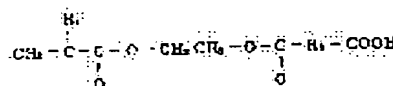
(72)Inventor : NAKASAKI HIDEO
ICHIKAWA TATSUYA

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND LAMINATE USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To simultaneously improve alkali etching resistance, adhesivity and flexibility and to shorten development time by using a photosensitive resin compsn. contg. a vinyl monomer, a photopolymn. initiator and a multicomponent copolymer of monomers including two kinds of specified monomers as a binder.

CONSTITUTION: A multicomponent copolymer of monomers including a monomer represented by formula I, e.g., β -acryloyloxyethylhydrogen succinate and a monomer represented by formula II, e.g., 2-phenoxyethyl acrylate is used as a binder in a photosensitive resin compsn. In the formula I, R1 is H or methyl and R2 is a group represented by formula III (where (m) is an integer of 1-8) or a benzene ring. In the formula II, each of R1 and R4 is H or methyl, R3 is 1-5C alkylene and (n) is an integer of 1-10. Alkali etching resistance, adhesivity and flexibility can be simultaneously improved and development time can be shortened.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

NO translation
available

THIS PAGE BLANK (USPIC)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-221956

⑫ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月30日

G 03 F 7/027

5 0 2

9019-2H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性樹脂組成物積層体

⑮ 特 願 平2-18506

⑯ 出 願 平2(1990)1月29日

⑰ 発 明 者 中 崎 日 出 夫 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

⑱ 発 明 者 市 川 立 也 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 若 林 邦 彦

明 細 書

1. 発明の名称

感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性樹脂
組成物積層体

2. 特許請求の範囲

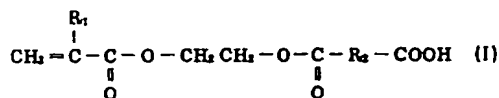
I.(I) 結合剤

(II) ビニル単量体

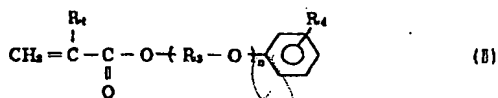
及び

(III) 光開始剤

を含有する感光性樹脂組成物であつて、前記(I)結
合剤が、下記一般式(I)で示される単量体(A)及び下
記一般式(II)で示される単量体(B)を含む単量体成分
を共重合してなる多元共重合体である感光性樹脂
組成物。



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_2 は
 $+\text{CH}_2)_m$ (ただし、 m は1～8の整数を示す)又
はベンゼン環を示す)



(式中、 R_1 及び R_4 は、各々独立して水素原子又
はメチル基を示し、 R_3 は炭素原子数1～5のアル
キレン基を示し、 n は1～10の整数を示す)

2. (I)結合剤の多元共重合体が、重量平均分子
量10,000～500,000の多元共重合体である
請求項1記載の感光性樹脂組成物。

3. (I)結合剤の多元共重合体が、酸価60～
200mg KOH/g多元共重合体である請求項1又
は2記載の感光性樹脂組成物。

4. 単量体成分が、単量体(A)を10～40重量
%、単量体(B)を5～60重量%含む単量体成分で
ある請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

5. 請求項1、2、3又は4記載の感光性樹脂
組成物の層を支持フィルム上に積層してなる感光
性樹脂組成物積層体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性樹脂組成物積層体（以下、単に「感光性フィルム」とよぶ）に関する。

さらに詳しくは、コールドフローが少なく、有機溶剤を使用しない弱アルカリ水溶液によつて短時間で解像度良く現像でき、その光硬化物が、密着性、可とう性が良好で、耐アルカリエッチング性が優れ、剥離時間が短く、しかも剥離片形状が小さい優れた感光性樹脂組成物及び該組成物を用いた感光性フィルムに関する。

（従来の技術）

従来、印刷配線板の製造、金属の精密加工等の分野において、エッチング、めつき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物およびこれを用いて得られる感光性フィルムが広く用いられている。この感光性フィルムには、塩素系有機溶剤を用いて現像する溶剤現像型感光性フィルムと、アルカリ水溶液を用いて現像するアルカリ現像型感光性フィルムとがあるが、コスト、作業環境等の面からアルカリ現像型感光性フィルム

が多く使用されている。

しかし、このアルカリ現像型感光性フィルムは従来の有機溶剤現像型感光性フィルムに比べエッチング特に、アルカリエッチングに対する耐性が低いため処理に制約が多く、使用に際して問題となることが多かつた。エッチング液には大別して、2種類有り、1)酸性エッチング液、例えば、塩化第2銅、塩化第2鉄、2)アルカリ性エッチング液、例えば、アンモニアをベースとしたアルカリエッチング液が多く使用されている。従来の有機溶剤現像型感光性フィルムは、この2種のエッチング液に対し同等の耐性を示すが、アルカリ現像型感光性フィルムは、フィルム性付与ポリマにカルボキシル基を多く含有した高分子量体を用いているため弱アルカリ性の現像液に対しては耐性があるが、エッチング液である比較的強いアルカリエッチング液に対し、耐性が十分でなくアルカリエッチング液のpH、温度、エッチング時間等に極めて敏感であり、作業条件の裕度が非常に狭いことが問題であつた。

- 3 -

また、アルカリ現像型感光性フィルムは、有機溶剤現像型感光性樹脂組成物に比べエッチング又はメッキによるパターン形成後のレジストの剥離性が劣っていることも問題とされていた。すなわち、有機溶剤現像型感光性フィルムを使用した場合、そのレジストの剥離は一般的に塩化メチレンのような溶剤で行なわれ、剥離片が細片となり、印刷配線板の洗浄が容易で剥離液又は剥離機のメンテナンスが簡単である。一方、アルカリ現像型感光性フィルムを使用した場合、そのレジストの剥離は一般的に加温した水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液によつて行なわれるが、剥離片は細分化せず、いわゆる「ワカメ」状となり印刷配線板に再付着し、また、剥離液のろ過による再生が困難であることが作業上大きな問題となつている。

アルカリ現像型感光性樹脂組成物に関し特公昭46-32714号（結合剤は例えばメタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体である）、特公昭54-34327号（結合剤は例えばメタクリル

- 5 -

ル酸メチル/メタクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸の三元共重合体である）、特公昭55-38961号（結合剤は例えばスチレン/マレイン酸モノn-ブチルエステル共重合体である）、特公昭56-33413号（結合剤は例えばメタクリル酸エチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸の三元共重合体である）、特公昭54-25957号（結合剤は例えばスチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸の四元共重合体である）、特開昭52-99810号（結合剤は例えばメタクリル酸ベンジル/メタクリル酸共重合体である）、特公昭58-12577号（結合剤は例えばアクリロニトリル/メタクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸の三元共重合体である）、特公昭55-6210号（結合剤は例えばメタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸三元共重合体とイソプロパノールで一部分エステル化したスチレン/マレイン酸無水共重合体の2種である）、特公昭60-159743号（結合剤は例えばベンジルメタ

- 6 -

クリレート/メタクリル酸メチル/メタクリル酸の三元共重合体である)、特公昭62-292815号、特公昭62-292816号(結合剤は例えばアクリル酸2-フェノキシエチル/メタクリル酸/メタクリル酸メチルの三元共重合体である)には、種々の結合剤を使用したアルカリ現像型感光性樹脂組成物が記載されるが、これらはアルカリエッチングの耐性、現像時間、はくり性、銅との密着、コールドフロー、可とう性のすべての特性を同時に満足することができていないのが現状である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、従来のアルカリ現像型感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムの上述した問題点を克服し、アルカリエッチングに対し強い耐性が有り、短時間で現像でき、短時間で剥離でき、かつ剥離片が小さく、感光性フィルムとして基板に積層するのに十分な可とう性をもち、そしてその基板に対して強い密着力を有し、またコールドフローの少ない感光性組成物及びこれを

- 7 -

(式中、 R_1 及び R_2 は、各々独立して水素原子又はメチル基を示し、 R_3 は炭素原子数1~5のアルキレン基を示し、 n は1~10の整数を示す)

また、本発明は、前記感光性樹脂組成物を支持フィルム上に積層してなる感光性樹脂組成物積層体に関する。

以下、本発明を詳述する。

本発明における(Ⅰ)結合剤の多元共重合体を構成するのに使用される単量体成分に含まれる単量体について説明する。

一般式(Ⅰ)で示される単量体(A)は多元共重合体を構成するのに使用される単量体成分中に必須成分として含まれる。

一般式(Ⅰ)における m は1~8である。 $m=0$ のものは入手困難であり、 m が9以上のものは共重合性が劣る。

単量体(A)としては、例えば、 β -アクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネート、 β -メタクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネート、 β -メタクリロイルオキシエチルハイ

- 9 -

用いた感光性フィルムを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、

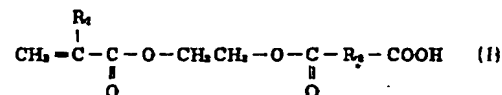
(Ⅰ) 結合剤

(Ⅱ) ビニル単量体

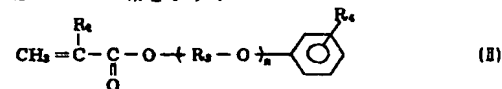
及び

(Ⅲ) 光開始剤

を含有する感光性樹脂組成物であつて、前記(Ⅰ)結合剤が、下記一般式(Ⅰ)で示される単量体(A)及び下記一般式(Ⅱ)で示される単量体(B)を含む単量体成分を共重合してなる多元共重合体である感光性樹脂組成物に関する。



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_2 は $-(\text{CH}_2)_m-$ (ただし、 m は1~8の整数を示す)又はベンゼン環を示す)



- 8 -

ドロジエンフタレート等を挙げることができる。

β -アクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネート及び β -メタクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネートが好ましい。

これらの単量体は、新中村化学工業社等から商業的に入手可能である。

単量体(A)は多元共重合体を構成するのに使用される単量体成分中に10~40重量%の範囲で含まれることが好ましい。10重量%未満では現像性が、40重量%を超えるとコールドフローが起こる傾向がある。

一般式(Ⅱ)で示される単量体(B)は多元共重合体を構成するのに使用される単量体成分中に必須成分として含まれる。

一般式(Ⅱ)における n は1~10である。 $n=0$ のものは入手困難であり、 n が11以上のものは共重合性が劣る。

また、一般式(Ⅱ)における R_3 は炭素原子数が1~5のアルキレン基を示す。炭素原子数が6以上のものは共重合性が劣る。

- 10 -

単量体(B)としては、例えば、アクリル酸2-フエノキシエチル、メタクリル酸2-フエノキシエチル、アクリル酸2-フエノキシプロピル、アクリル酸3-フエノキシプロピル、アクリル酸フエノキシジエトキシ、アクリル酸フエノキシプロポキシ、メタクリル酸2-フエノキシプロピル、メタクリル酸3-フエノキシプロピル、メタクリル酸フエノキシジエトキシ、メタクリル酸フエノキシトリエトキシ、メタクリル酸フエノキシプロポキシ等を挙げることができる。アクリル酸2-フエノキシエチル及びメタクリル酸2-フエノキシエチルが好ましい。

成分(B)は多元共重合体を構成するのに使用される単量体成分中に5~60重量%の範囲に含まれることが好ましい。5重量%未満では耐アルカリエッチング性が悪化し、60重量%を超えると現像性が劣る傾向がある。

上記単量体(A)及び単量体(B)以外の単量体(単量体(C)と呼ぶ)を特性を悪化させない範囲で必要に

応じて用いることができる。

単量体(C)としては、例えば、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート等を挙げることができ、メチルアクリレート及びメチルメタクリレートが好ましい。

単量体(C)は多元共重合体を構成するのに使用される単量体成分中に5~40重量%の範囲に含まれることが好ましい。単量体(C)の含有量が多い場合コールドフロー等の特性が悪化しやすい。単量体(C)を使用すると価格、可とう性等の点で有効であるので、単量体(C)の含有量が少ないと、特別な利点はなく多元共重合体の製造工程を煩雑にするだけである。

多元共重合体を構成するのに使用される単量体成分は、単量体(A)が10~40重量%、単量体(B)が5~60重量%及び単量体(C)が5~40重量%であつて、かつ単量体(A)、(B)及び(C)の総量が100

- 11 -

- 12 -

重量%となるように含有されているものが好ましい。

本発明における(I)結合剤は、以上に示した単量体を用いて、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法等の公知の重合技術によつて容易に製造することができる。

(I)結合剤の重量平均分子量(GPCによるポリスチレン換算)は、10,000~500,000の範囲であることが好ましい。10,000未満では、耐現像液性が低く、500,000を超えると現像性が劣る傾向がある。

(I)結合剤の酸価は、60~200mg KOH/gの範囲であることが好ましく、60~100mg KOH/gの範囲であることがより好ましく、65~85mg KOH/gの範囲であることが特に好ましい。酸価が小さすぎると現像性が劣り、酸価が大きすぎると耐アルカリエッチング性が劣る傾向がある。

次に、本発明における(I)結合剤として用いられる重合体を第1例として例示する(これらは、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤とし、ラジカル溶液重合法で得ることができる)。

- 13 -

第 1 表

| 重合体 番号 | 単 量 体 組 成 (総量 600 g) | 重 合 溶 媒 (総量 1080 g) | | 重量平均分子量 (ポリステレン換算) | 酸 価 (mKOH/g) |
|-----------|--|------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| | | 重量多 | 重量比 | | |
| 1 | アクリル酸 2-フェノキシエチル β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジエンサクシネート メタクリル酸メチル | 35 | エチレンジグリコール モノメチルエーテル トルエン | 90,000 | 73 |
| | | 30 | | | |
| | | 35 | | | |
| 2 | アクリル酸 2-フェノキシエチル β -アクリロイルオキシエチルハイドロジエンサクシネート メタクリル酸メチル | 35 | 同 上 | 100,000 | 78 |
| | | 30 | | | |
| | | 35 | | | |
| 3 | アクリル酸 2-フェノキシエチル β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジエンサクシネート メタクリル酸メチル | 45 | プロピレンジグリコール モノメチルエーテル トルエン | 80,000 | 85 |
| | | 35 | | | |
| | | 20 | | | |
| 4 | メタクリル酸 2-フェノキシエチル β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジエンサクシネート メタクリル酸メチル | 35 | エチレンジグリコール モノメチルエーテル トルエン | 80,000 | 73 |
| | | 30 | | | |
| | | 35 | | | |
| 5 | メタクリル酸 2-フェノキシエチル β -アクリロイルオキシエチルハイドロジエンサクシネート メタクリル酸メチル | 35 | 同 上 | 65,000 | 78 |
| | | 30 | | | |
| | | 35 | | | |
| 6 | メタクリル酸 2-フェノキシエチル β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジエンサクシネート メタクリル酸メチル | 45 | プロピレンジグリコール モノメチルエーテル トルエン | 110,000 | 85 |
| | | 35 | | | |
| | | 20 | | | |
| 7 | アクリル酸 2-フェノキシエチル β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジエンサクシネート メタクリル酸 メタクリル酸メチル | 35 | エチレンジグリコール モノメチルエーテル トルエン | 90,000 | 167 |
| | | 15 | | | |
| | | 20 | | | |
| | | 30 | | | |

-14-

第 1 表 (つづき)

| 重合体 番号 | 単 量 体 組 成 (総量600g) | 重 合 溶 媒 (総量1080g) | | 重量平均分子量 (ポリスチレン換算) | 酸 価 (mgKOH/g) |
|-----------|------------------------------|----------------------|---|-----------------------|------------------|
| | | 重量多 | 重量比 | | |
| 8 | アクリル酸2-フェノキシエチル | 35 | エチレングリコール モノメチルエーテル トルエン | 110000 | 112 |
| | β-メタクリロイルオキシエチルハイドロジエンサキシネート | 30 | | | |
| | アクリル酸 | 5 | | | |
| | メタクリル酸メチル | 30 | | | |
| 9 | アクリル酸2-フェノキシエチル | 35 | プロピレングリコール モノメチルエーテル メチルエチル メタトン | 100000 | 175 |
| | β-メタクリロイルオキシエチルハイドロジエンサキシネート | 15 | | | |
| | メタクリル酸 | 10 | | | |
| | アクリル酸 | 5 | | | |
| 10 | メタクリル酸2-フェノキシエチル | 35 | エチレングリコール モノメチルエーテル トルエン | 90000 | 167 |
| | β-メタクリロイルオキシエチルハイドロジエンサキシネート | 35 | | | |
| | メタクリル酸 | 15 | | | |
| | メタクリル酸 | 20 | | | |
| 11 | メタクリル酸2-フェノキシエチル | 35 | エチレングリコール モノメチルエーテル メチルエチル メタトン | 80000 | 151 |
| | β-アクリロイルオキシエチルハイドロジエンサキシネート | 30 | | | |
| | アクリル酸 | 5 | | | |
| | メタクリル酸メチル | 30 | | | |
| 12 | メタクリル酸2-フェノキシエチル | 35 | エチレングリコール モノメチルエーテル トルエン | 150000 | 175 |
| | β-メタクリロイルオキシエチルハイドロジエンサキシネート | 15 | | | |
| | メタクリル酸 | 10 | | | |
| | アクリル酸 | 5 | | | |
| | メタクリル酸メチル | 35 | | | |

本発明における(II)ビニル単量体としては、例えば、多価アルコールに α, β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等、ビスフエノールAポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、例えば、ビスフエノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフエノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフ

-16-

エノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート等、グリシジル基含有化合物に α, β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えばトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフエノールAジグリシジルエーテルジアクリレート等、多価カルボン酸、例えば無水フタル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質、例えば β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等とのエステル化物、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル、例えば(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物やトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサジメタノールと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物等のウレタン(メタ)アクリレート、前記一般式(I)及び一般式(II)で示される単量

-17-

体などが挙げられる。これらは、2種以上を混合して用いることができる。

本発明に用いられる(III)光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラケトン)、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フエナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、 β -(アクリジン-9-イル)アクリル酸のジエステル化合物、9-フェニルアクリジン、9-ピリジルアクリジン等のアクリジン化合物、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メ

-18-

トキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体などが挙げられる。これらは、2種以上を混合して用いることができる。

本発明における(I)結合剤、(II)ビニル単量体及び(III)光開始剤の各々の使用量は、(I)結合剤及び(II)ビニル単量体の総量100重量部に対して、ビニル単量体10~80重量部とすることが好ましく、20~50重量部とすることがより好ましい。(I)結合剤は20~90重量部とすることが好ましく、50~80重量部とすることがより好ましく、65~75重量部とすることが特に好ましい。(II)ビニル単量体の使用量が少なすぎると、光硬化物(露光されたレジスト)が脆く充分な物性が得られず、

-19-

多すぎると充分な光感度が得られないことがある。
(Ⅲ)光開始剤の使用量は、(Ⅰ)結合剤及び(Ⅱ)ビニル単量体の総量100重量部に対して0.03~20重量部とすることが好ましく、0.05~10重量部とすることがより好ましい。この使用量が少なすぎると、充分な光感度が得られず、多すぎると、露光の際に組成物の表面での光吸収が増加して内部の光硬化が不充分となることがある。

本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、可塑剤、熱重合禁止剤、染料、顔料、充填剤、密着性付与剤等を配合することができる。

本発明の感光性樹脂組成物は、金属面、例えば銅、ニッケル、クロム、好ましくは銅の上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、保護フィルムを被覆して用いるか、または感光性フィルムとして用いられる。感光性樹脂組成物層の厚みは用途により異なるが、乾燥後の厚みで10~100 μ m程度である。液状レジストとした場合は、保護フィルムとしてポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルムが用いられる。

- 20 -

μ m等の水溶液が挙げられる。特に、炭酸ナトリウムの1~2%水溶液が好ましい。

現像の方法には、ディップ方式、バドル方式、スプレー方式等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

(実施例)

以下、実施例によつて本発明を説明する。

〔結合剤の多元共重合体としての重合体1の合成〕

以下のようにして先に示した第1表の重合体番号が1の重合体(重合体1)を合成した。

攪拌機、温度計、還流冷却器及び窒素ガス導入管を装着した2ℓの4つ口フラスコに、エチレングリコールモノメチルエーテル/トルエン(重量比6/4)の重合溶媒としての混合溶媒(以下混合溶媒Aとする)900gを投入し80℃に加熱し、80℃で1時間保溫後、アクリル酸2-フェノキシエチル210g、 β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジエンサクシネート180g、メタクリル酸メチル210g及びアノビスイソブチロニトリル^{2.4}5gを混合溶媒A120gに溶解

- 22 -

感光性フィルムは、ポリエステル等の支持フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布、乾燥してその層を積層し、必要によりポリエチレン等の保護フィルムを積層して得られる。感光性樹脂組成物は必要に応じて他の溶剤と混合して溶液として塗布してもよい。

前記の感光性樹脂組成物層は、アークワークあるいはネガフィルムと呼ばれるネガまたはポジマスクパターンを通して活性光線が照射された後、現像液で現像され、レジストパターンとされる。この際用いられる活性光線としては、例えばカーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。

現像液としては、安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられ、その具体的な例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウ

- 21 -

した溶液を、温度を80℃に保ちフラスコ内を攪拌しながら、4時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後混合溶媒Aを60g添加し80℃で4時間保溫後冷却し、重合体1の溶液を得た。この重合体1の重量平均分子量をGPCで測定したところ90,000(ポリステレン換算)であつた。また酸価は73(mgKOH/g)であつた。

重合体1の合成と同様にして前記第1表に示した重合体4、重合体7及び重合体10を合成した。

また、重合体1の合成と同様にして次の第2表の本発明の範囲外の比較用の重合体である、重合体13、重合体14、重合体15及び重合体16を合成した。

- 23 -

表 2

| 重合体 番号 | 単 量 体 組 成 (600g) | 重 量 多 量 少 | 重 合 溶 媒 (1080g) | 重 量 比 (g/g) | 重 量 平 均 分 子 量 | 酸 価 (mgKOH/g) |
|-----------|---|----------------------|---|----------------|------------------|------------------|
| 13 | アクリル酸2-フェノキシエチル メタクリル酸 メタクリル酸メチル | 30 20 50 | プロピレンジリコール モノメチルエーテル トルエン | 6/4 | 90000 | 130 |
| 14 | アクリル酸2-フェノキシエチル メタクリル酸 アクリル酸 メタクリル酸メチル | 35 12 8 45 | エチレンジリコール モノメチル エーテル トルエン | 6/4 | 100000 | 140 |
| 15 | アクリル酸 メタクリル酸メチル | 20 80 | 同 上 | 6/4 | 100000 | 156 |
| 16 | ベンジルメタクリレート β-メタクリロイルオキシエチル ハイドロキシベンジル メタクリル酸 メタクリル酸メチル | 70 10 10 10 | プロピレンジリ コール モノメチル エーテル トルエン | 6/4 | 80000 | 89 |

-24-

〔特性評価用試料の作成〕

前記感光性樹脂組成物の溶液を20μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約10分間乾燥して感光性フィルムを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は40μmであった。

一方、銅はく(厚さ35μm)を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張り積層板(日立化成工業社製、MCL-E-61)の銅表面をφ800のサンドペーパーで研磨し、水洗して空気で乾燥し、得られた銅張り積層板を60℃に加熱し、その銅面上に前記感光性樹脂組成物層を、120℃に加熱しながらラミネートし特性評価用試料を得た。

この特性評価用試料を用いて以下の(a-1)、(a-2)及び(a-3)に示したようにして種々の特性を評価した。

(a-1)

特性評価用試料に、ネガフィルムを適用し、3kW高圧水銀灯(オーク製作所製、HMW-201

実施例1~4及び比較例1~4

実施例1~4は結合剤として第1表記載の重合体の重合体1、4、7及び10を、また比較例1~4は結合剤として第2表記載の重合体の重合体13、14、15及び16を使用した。

〔感光性樹脂組成物の溶液の調整〕

合成例で得られた重合体(100g)に、トリプロモフェニルスルホン0.8g、ロイコクリスタルバイオレット1g、マラカイトグリーン0.8g；(II)光開始剤としてON,N'-テトラエチル-4-イージアミノ-ベンゾフェノン0.15g、ベンゾフェノン3.5g、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル3.5g；メチルエチルケトン25g、メタノール3g；(II)ビニル単量体としてのBPE-10(新中村化学工業株式会社商品名、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート)25g、MECHPP(大阪有機化学工業株式会社商品名、γ-クロロ-β-ヒドロキシプロピル-β'-メタクリロイルオキシエチル-α-フタレート)10gを配合して感光性樹脂組成物の溶液を得た。

-25-

B)で100mJ/cm²の露光を行なった。この露光感度を評価できるように、光透過量が段階的に少なくなるように作られたネガフィルム(光学密度0.05を1段目とし、1段ごとに光学密度が0.15ずつ増加する21段のステップタブレット)を用いた。

次いでポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30℃で1%炭酸ナトリウム水溶液を50~120秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去した。またここで120秒間スプレーしても未露光部が除去できないサンプルは、第5表現像性の評価を×とした(それ以外良好なサンプルは○とした)。さらに銅張り積層板上に形成された光硬化膜のステップタブレットの段数を測定することにより、感光性樹脂組成物の光感度を評価した。その結果を第5表に示す。光感度はステップタブレットの段数で示され、このステップタブレットの段数が高いほど光感度が高いことを示している。解像度は、解像できる最小のライン幅と間隔をμm単位で示したもので、数字が小

-27-

さい隆と解像度が良好なことを示している。

次いで現像したものを、アルカリエッチングを行ない、その後2つの評価法で耐アルカリエッチング性を調べた。まず、密着性を調べる為、光硬化膜にセロテープを貼り、これを垂直方向にすばやく引き剥がして(90°ピールオフ試験)光硬化膜の剥がれのありなしを調べた。また、電子顕微鏡にて光硬化膜のリフティング(銅はく光硬化膜が密着しておらず、両者間にすきまがあり光硬化膜が銅はくから浮き上がつて見える現象)のありなしを観察した。その結果を第5表に示す。なお、アルカリエッチングは、メルタックス製のAプロセスをアルカリエッチング液として用い、50℃、125秒にてエッチングした。

(a-2)

特性評価用資料に5cm×7cmの長方形の開口部(光透過部)を有するネガフィルムを適用して(a-1)と同様にして露光し、(a-1)と同様にして現像した。ついで、50℃ 2%の水酸化ナトリウム水溶液を入れたビーカーに現像後の資

-28-

料を浸漬しレジスト(光硬化被膜)を剥離し、剥離片の大きさと、剥離終了までに要した剥離終了時間(秒)を測定した。剥離片の大きさの評価基準を第3表に示した。

第 3 表

| 剥離片の大きさ | 評価 |
|--|-----|
| レジストが亀裂を生じずに5cm×7cmのままで剥離 | LL |
| レジストに少なくとも1本、多くとも4本の亀裂が生じ、これによつてレジストが分断細分化され、小片となり剥離 | L~M |
| レジストに少なくとも5本の亀裂が生じ、これによつてレジストが分断細分化され、微小小片となり剥離 | M~S |

(a-3)

特性評価用資料にネガフィルムを適用せずにベタで(即ち全面に)(a-1)と同様にして露光し(100mJ/cm²)、その後(a-1)と同様に現像した。ついでJIS-K5400の方法で、クロスカット性を評価した。評価基準を第4表に示した。

-29-

第 4 表

| 評価点数 | 傷 の 状 態 |
|------|--|
| 10 | 切り傷の1本ごとが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれない。 |
| 8 | 切り傷の交点にわずかなはがれがあつて、正方形の一目一目にはがれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内。 |
| 6 | 切り傷の両側と交点とにはがれがあつて、欠損部の面積は全正方形面積の5~15%。 |
| 4 | 切り傷によるはがれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15~35%。 |
| 2 | 切り傷によるはがれの幅は4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35~65%。 |
| 0 | はがれの面積は、全正方形面積の65%以上。 |

クロスカット性の評価点数が高いものは可とう性及び密着性に優れる。

-30-

第 5 表

| 項目 | サンプル | 重合体番号 | 現像性 (mil) | 光感度 (μm) | 解像度 (μm) | 耐アルカリエッチング性 | | 剥離性 | クロスカット性 |
|------|------|-------|--------------|-------------|-------------|----------------|-------------------------|-----|---------|
| | | | | | | 90°ピール オフ試験 | レジストの リフティング (μm) | | |
| 実施例1 | 1 | 1 | ○ | 8.0 | 6.0 | はがれなし | ○ | M~S | 50 10 |
| | 2 | 4 | ○ | 8.0 | 6.0 | はがれなし | ○ | M~L | 50 10 |
| | 3 | 7 | ○ | 8.0 | 6.0 | はがれなし | ○ | M~L | 55 10 |
| | 4 | 10 | ○ | 8.0 | 6.0 | はがれなし | ○ | M~L | 55 10 |
| 比較例1 | 1 | 13 | × | 8.0 | 6.0 | はがれなし | ○ | LL | 80 2 |
| | 2 | 14 | × | 8.0 | 6.0 | はがれなし | ○ | LL | 85 4 |
| | 3 | 15 | ○ | 8.0 | 8.0 | はがれあり | × | LL | 70 4 |
| | 4 | 16 | ○ | 8.0 | 6.0 | はがれ若干あり | △ | LL | 70 8 |

(注1) 120秒間未露光部が除去できたもの…○

120秒間未露光部が除去できないもの…×

(注2) リフティングなし…○、若干のリフティングあり…△、リフティングあり…×

-31-

第5表の結果から本発明の感光性樹脂組成物は、
下地金属（銅はく）への密着性が良好で耐アルカ
リエッチング性、剝離性及びクロスカット性に優
れていることがわかった。

（発明の効果）

本発明の感光性樹脂組成物及びこれを用いた感
光性フィルムは良好な光感度、解像度を有してお
りコールドフローも少なく、また金属、特に印刷
配線板に用いられる銅張り積層板に対し優れた密
着性を有し、剝離性及び可とう性（クロスカット
性）も良好であり、耐アルカリエッチング性に極
めて優れ、銅はくの厚さが比較的厚い銅張り積層
板（銅はくの薄いものに比べてエッチング時間が
長い）におけるアルカリエッチング工法にも好適
に使用できるものである。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦



THIS PAGE BLANK (USPTO)